#### JP10012043 A

# CONDUCTIVE COMPOSITION AND BOUNDARY LAYER CERAMIC CAPACITOR

# MURATA MFG CO LTD

Inventor(s):MAKITA SHIGEO;NAKANO KIYOSHI;TOKUDA TAMOTSU Application No. 08161593 JP08161593 JP, Filed 19960621,A1 Published 19980116

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive composition which can improve the joining strength to a semiconductor ceramic without deteriorating the property of the semiconductor ceramic and provide a boundary layer ceramic capacitor with excellent and reliable electrostatic capacitance, dielectric loss, insulation resistance, break down voltage, and adhesion strength to a lead wire.

SOLUTION: This conductive composition contains a conductive powder, glass frit consisting of at least two kinds of oxides of Pb, Bi, B, and Si and having softening point within 380-500 - C range, and an organic vehicle. Also, this boundary layer ceramic capacitor is produced by forming a thick film electrode on the surface of a boundary layer semiconductor ceramic by baking the conductive composition on the surface, the semiconductor ceramic being produced by forming insulating layers in the grain boundaries of a semiconductor ceramic consists of mainly strontium titanate.

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-12043

(43)公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示	R箇所
H 0 1 B	1/16			H01B	1/16	1	A	
	3/12				3/12			
H 0 1 G	4/008			H 0 1 G	4/12	3 2 2		
	4/12	3 2 2			1/01			
				客查請求	未請求	請求項の数 6	OL (全 7	7 頁)
(21)出願番号	<del></del>	特顯平8-161593		(71)出願人	0000062	231		
					株式会社	社村田製作所		
(22)出願日		平成8年(1996)6	月21日		京都府	<b>長岡京市天神二</b>	丁目26番10号	
				(72)発明者	蒔田 1	重雄		
					京都府	長岡京市天神二	丁目26番10号	株式
					会社村	田製作所内		
				(72)発明者	中野	ों वि		
					京都府	長岡京市天神二	丁目26番10号	株式
					会社村	田製作所内		
				(72)発明者	徳田 7	有		
					京都府	長岡京市天神二	丁目26番10号	株式
		•			会社村	田製作所内		

# (54) 【発明の名称】 導電性組成物および粒界絶縁型半導体磁器コンデンサ

# (57)【要約】

【課題】 半導体磁器の特性を劣化させることなく、半 導体磁器との接合強度を向上させることが可能な導電性 組成物、および、静電容量、誘電体損失、絶縁抵抗、破 壊電圧、リード線の接着強度が良好で信頼性の高い粒界 絶縁型半導体磁器コンデンサを提供する。

【解決手段】 導電性組成物は、導電粉末と、Pb、Bi、B、Siの酸化物のうち少なくとも2種からなり、軟化点が380~500℃の範囲内であるガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有する。また、粒界絶縁型半導体磁器コンデンサは、チタン酸ストロンチウムを主成分とする半導体磁器の結晶粒界に絶縁層を形成した粒界絶縁型半導体磁器の表面に、上記の導電性組成物を焼き付けた厚膜電極を形成する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉末と、Pb、Bi、B、Siの酸化物のうち少なくとも2種からなり、軟化点が380~500℃の範囲内であるガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有することを特徴とする導電性組成物。

【請求項2】 前記ガラスフリット組成に加え、L.iの酸化物を含有することを特徴とする請求項1に記載の導電性組成物。

【請求項3】 前記Liの酸化物を、前記ガラスフリット100wt%のうち5wt%以下含有することを特徴とする請求項2に記載の導電性組成物。

【請求項4】 前記導電性組成物100wt%のうち、前記ガラスフリットを $0.2\sim1.0wt$ %含有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項5】 前記導電粉末は、AgとPdとの合金粉末からなり、前記合金粉末100wt%のうち、Pdを30wt%以下含有することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項6】 チタン酸ストロンチウムを主成分とする 半導体磁器の結晶粒界に絶縁層を形成した粒界絶縁型半 導体磁器の表面に、請求項1から請求項5のいずれかに 記載の導電性組成物を焼き付けた厚膜電極を形成したこ とを特徴とする粒界絶縁型半導体磁器コンデンサ。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性組成物および粒界絶縁型半導体磁器コンデンサに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系などからなる半導体磁器の粒界に絶縁層を形成させることにより、これまでの磁器コンデンサに比べて見掛け誘電率を大きくした粒界絶縁型半導体磁器コンデンサが得られることが知られている。この中で、チタン酸ストロンチウムを主成分とするものはチタン酸バリウムを主成分とするものに比べて静電容量の温度変化率が小さく、誘電体損失も小さいという特徴をもっている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の 粒界絶縁型半導体磁器コンデンサでは次のような問題点 があった。すなわち、半導体磁器の主平面には、銀粉末 を導電成分としたペースト状の導電性組成物を、表面に 塗布、焼き付けした厚膜電極が形成されているが、導電 性組成物中に接合材として金属酸化物であるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 用いると半導体磁器と厚膜電極との接合が悪く、接合強 度の劣化を引き起こす場合がある。この結果、湿中負荷 試験で信頼性が劣化するという問題が生じていた。

【0004】本発明の目的は、半導体磁器の特性を劣化

させることなく、半導体磁器との接合強度を向上させる ことが可能な導電性組成物を提供することにある。

【0005】また、本発明の目的は、静電容量、誘電体 損失、絶縁抵抗、破壊電圧、リード線の接着強度が良好 で信頼性の高い粒界絶縁型半導体磁器コンデンサを提供 することにある。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような目的に鑑みてなされたものである。本発明の導電性組成物は、導電粉末と、Pb、Bi、B、Siの酸化物のうち少なくとも2種からなり、軟化点が380~500℃の範囲内であるガラスフリットとを含有することに特徴がある。

【0007】また、本発明の導電性組成物においては、 前記ガラスフリット組成に加え、Liの酸化物を含有す ることが好ましい。

【0008】また、本発明の導電性組成物においては、 前記Liの酸化物を、前記ガラスフリット100wt% のうち5wt%以下含有することが好ましい。

【0009】また、本発明の導電性組成物においては、前記導電性組成物 100wt%のうち、前記ガラスフリットを $0.2\sim1.0wt$ %含有することが好ましい。

【0010】また、本発明の導電性組成物においては、 前記導電粉末は、AgとPdとの合金粉末からなり、前 記合金粉末100wt%のうち、Pdを30wt%以下 含有することが好ましい。

【0011】さらに、本発明の粒界絶縁型半導体磁器コンデンサは、チタン酸ストロンチウムを主成分とする半導体磁器の結晶粒界に絶縁層を形成した粒界絶縁型半導体磁器の表面に、上記いずれかに記載の導電性組成物を焼き付けた厚膜電極を形成したことに特徴がある。

## [0012]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の導電性組成物は、導電粉末と、Pb、Bi、B、Siの酸化物のうち少なくとも2種からなり、軟化点が380~500℃の範囲内であるガラスフリットとを含有するものである。このような構成を有することによって、半導体磁器の特性を劣化させることなく、半導体磁器との接合強度を向上させることが可能となる。

【0013】すなわち、従来の $Bi_2O_3$ を使用したものと異なり、上記4つの元素のうち少なくとも2種からなるガラスフリットを用いることによって、半導体磁器との充分な接合強度を得ることができる。また、上記ガラスフリットは、半導体磁器と反応、変色を引き起こさず、導電成分と半導体磁器との密着力を高め、かつ、良好な電気的特性、信頼性を示す。

【0014】ここで、ガラスフリットの軟化点の範囲を 規定したのは、次のような理由による。すなわち、軟化 点が低い場合には、静電容量や破壊電圧が低く、また、 軟化点が高い場合には、誘電体損失が大きく、リード線接着強度が劣化する傾向がある。さらに、どちらの場合にも湿中負荷試験後の絶縁抵抗の劣化が生じる。従って、ガラスの軟化点の範囲を規定することによって、そのような問題が生じることを防止することができる。それは使用するガラスの品質管理につながる。

【0015】本発明では、具体的に軟化点を380~500℃の範囲内と規定している。このような軟化点の範囲内であれば、どの特性も劣化なく、信頼性の高い半導体磁器が得られる。軟化温度が380℃未満の場合には、ガラス成分の半導体磁器中への浸透が大きくなり、破壊電圧が劣化するため用いることができない。一方、軟化温度が500℃を超える場合には、厚膜電極と半導体磁器との接合強度が劣化して、耐水分のシール性、誘電体損失、電極密着強度の低下を生じる。

【0016】また、本発明においては、上記ガラスフリット組成に加えて、Liの酸化物を含有することが好ましい。なぜなら、Liの酸化物を添加すれば半導体磁器が性能劣化することなく、半田付け性を向上させることができるからである。

【0017】上記Liの酸化物の配合量は、半導体磁器が性能劣化することなく、半田付け性を向上させることができる範囲内であればよく、従って必ずしも限定されるものではないが、好ましい配合量は、ガラスフリット全量100wt%のうち5wt%以下である。このような範囲内であれば上記のような目的が達成できることを実験により確認している。

【0018】なお、本発明においては、ガラス溶融、粉砕時にコンタミネーションとして混ざり得るAlの酸化物またはZrの酸化物を含有してもよい。特に、ガラスフリット全量100wt%のうち5wt%以下であれば、半導体磁器の性能を落とさないことを実験により確認している。

【0019】また、Zn、Baの酸化物は半導体磁器と 反応して静電容量等の特性劣化を引き起こすことを実験 により確認している。

【0020】また、上記ガラスフリットの添加量は、半導体磁器と厚膜電極との充分な接着強度を有する添加量であれば特に限定されない。ただし、好ましくは、0.2~1.0wt%の範囲内である。添加量が0.2wt%未満の場合には、厚膜電極と半導体磁器の間で充分な接合強度が得られず、すなわち添加効果に乏しいので好ましくない。一方、1.0wt%を超える場合には、ガラスの半導体磁器中への浸透量が過大になるので好ましくない。

【0021】また、本発明においては、導電粉末の組成は必ずしも限定されるものではない。導電粉末の具体例としては、Ag粉末やAg-Pdの合金粉末などが挙げられる。Ag-Pd合金粉末を用いた場合には、Agの半導体磁器への拡散をPdが抑制することができる。ま

た、好ましくは、合金粉末100w t %のうち、P d を 3 0 w t %以下含有するものである。 P d 粉末が30 w t %を越える場合には、A g − P d 厚膜電極が焼結して 緻密化する温度が上昇し、従来の825℃での電極焼き付けでは、厚膜電極が緻密化せず、半田付け性および湿中負荷試験後の絶縁抵抗が劣化するため好ましくない。 なお、電極焼き付け温度を上げると、半導体磁器の粒界に拡散させた金属酸化物が流れ出し、グレイン間の結合が弱くなって生じると考えられる破壊電圧等の劣化が起こるため適当でない。

【0022】また、本発明の導電性組成物を用いて半導体磁器の厚膜電極を製造する場合には、従来の導電性組成物を用いる方法と同様の方法を用いればよく、例えば、上記の導電性組成物のペーストを半導体磁器上にスクリーン印刷し、 $100\sim160$ ℃で $1\sim5$ 分間乾燥させた後、 $750\sim850$ ℃で $30\sim90$ 分間焼き付けを行えばよい。

【0023】さらに、本発明に係る粒界絶縁型半導体磁器を製造する場合には、まず、チタン酸ストロンチウムを主原料とし、必要に応じて酸化イットリア、酸化ネオジウム、酸化チタンなどの各種原料を配合し、粉砕混合、脱水乾燥、射出成形を経て、所望の形状に加工する。続いて、これを大気中770~830℃で1~3時間仮焼後、還元性雰囲気において1350~1470℃で1~3時間焼成を行い、半導体磁器を得る。さらに、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化銅などの金属酸化物を上記半導体磁器の全面に均一な厚さとなるように塗布し、乾燥後、大気中1100~1200℃で1~2時間焼き付けをする。この操作によって、結晶粒界に金属酸化物が拡散して誘電体層を形成する。

【0024】このように、上記粒界絶縁型半導体磁器の表面に、上記導電性組成物を焼き付けた厚膜電極を形成してなる本発明の粒界絶縁型半導体磁器コンデンサは、静電容量、誘電体損失、絶縁抵抗、破壊電圧、リード線の接着強度が良好で信頼性の高いものとなる。

【0025】次に、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0026]

#### 【実施例】

(実施例1)半導体磁器を構成する半導体磁器組成物として $SrTiO_3$ 主原料に $Y_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ の原子価制御元素および $TiO_2$ の各原料を適宜配合し、湿式ポットミルで粉砕混合ののち、脱水、乾燥した。これを成形するためにポリ酢酸ビニル樹脂を約10w t %添加して約50メッシュに造粒、整粒し、油圧プレスを用いて直径12mm、肉厚0.6mmの円板に加工した。これを大気中800mmで約2時間仮焼焼成後、続いて水素1vol%、窒素99vol%からなる還元性雰囲気において1450mmで2時間1次焼成を行い、直径10mm、

肉厚0.5mmのチタン酸ストロンチウム系半導体磁器 試料を得た。

【0027】次いで、上記試料に $Pb_3O_4$ 、 $Bi_2O_3$ からなる金属酸化物ペーストを試料の全面に一様な厚さに塗布し、これを乾燥させた後に大気中1150℃で約1時間焼き付けを行った。この操作によって結晶粒界に金

属酸化物が拡散して誘電体層を形成した。表1に、半導体磁器(モル%)および金属酸化物(wt%)の組成を示す。

[0028]

【表1】

試料	組 成(モル)	6)		金属酸化物	(w t %)
番号	SrTiO3	原子価制御元素	T i O2	Р 6304	B i 203
Α	99. 7	Y2O3=0.09	0. 21	30	70
В	99.7	Y2O3=0.09	0. 21	80	20
С	99. 7	N d 2O 3 = 0.30	0.10	30	70

【0029】続いて、ペースト状の導電性組成物を直径8mmのパターンでスクリーン印刷し、825℃で1時間焼き付けして粒界絶縁型半導体磁器コンデンサを作製した。ここで、導電性組成物は、銀粉49.5wt%と、ガラスフリット0.5wt%と、エチルセルロース、ブチルセルソルブ、アルキド樹脂を有機溶剤に溶解

してなる有機ビヒクル50wt%とを使用した。表2、表3に、上記半導体磁器試料に対する導電性組成物の組成とガラスフリットの軟化点Ts(℃)を示す。

[0030]

【表2】

			ガラスフリット (w t %)									
試料番号	半導体磁器 試料番号	導電粉末	P 6 3 O 4	S i O2	B i 203	B2O3	ZnO	A 1 203	Z r O2	ВеО	L i 20	ガラスフ リット軟化 点Ts(℃)
1	A	Ag	0	0	100	0	0	0	0	0	0	
2	Α	Ag	70	30	0	0	0	0	0	0	0	377
3	Α	Ag	60	40	0	0	0	٥	0	0	0	435
4	A	Ag	35	65	0	0	0	0	0	0	0	579
5	Α	Ag	20	0	80	0	0	0	0	0	0	253
6	Α	Ag	0	55	45	0	0	0	O	0	0	549
7	A	Ag	. 0	0	50	50	0	0	0	0	0	408
8	Α	Ag	0	0	65	35	0	0	0	0	0	366
9 .	A	Ag	40	40	20	0	0	0	0	0	0	447
10	A	Ag	60	35	5	0	0	0	0	0	0	409
11	Α	Ag	20	40	30	10	0	0	0	0	0	488
12	Α	Ag	25	25	40	10	0	0	0	0	0	408
13	Α	Ag	30	50	10	10	0	0	0	0	0	534
14	A	Ag	40	30	20	10	0_	_ 0	0	0	0	424
15	· A	Ag	50	25	20	5	0	0	0	0	0	378
16	B	Ag	0	55	45	0	0	0	0	0	0	549
17	В	Ag	0	0	50	50	0	0	0	0	0	408
18	В	Ag	20	40	30	10	0	0	0	0	0	488
19	C	Ag	0	55	45	0	0	0	0	0	0	549
20	C	Ag	0	0	50	50	0	0	0	0	0	408
21	O	Ag	20	40	30	10	0	0	0	0	0	488

[0031]

【表3】

			ガラスフ	リット(	w t %)							
試料番号	半導体磁器 試料番号	導電粉末	Р 6 3 О 4	5 i 02	B i 203	B2O3	ZnO	A 1203	Z r 02	B a O	L i 20	ガラスフ リット軟化 点Ts(℃)
22	A	Ag	45	30	20	0	0	5	0	0	0	422
23	Α	Ag	25	25	36	8	0	5	0	0	. 0	556
24	Α	Ag	45	30	20	0	0	0	5	0	0	498
25	A	Ag	25	25	38	9	0	O	5	0	0	632
26	Α	Ag	45	30	20	0	0	0	0	0	5	393
27	Α	Ag	25	25	36	9	0	0	0	0	5	527
28	A	Ag	45	30	20	. 0	5	0	o	0	0	393
29	Α	Ag	45	30	20	0	0	0	0	5	0	393

【0032】そして、以上の工程を経て作製した粒界絶縁型半導体磁器コンデンサの静電容量(Cap)、誘電体損失(tanδ)、絶縁抵抗値(IR)、破壊電圧(BDV)、半田付け性、リード線接着強度(N)、および湿中負荷試験後の絶縁抵抗不良発生率(%)を測定

した。その結果を表4、表5に示す。なお、それぞれの 判定はEIAJ規格に準ずるものである。

[0033]

【表4】

試料番号	(nF)	F以上		以下	(MΩ)	WD的下	破壊電圧 (V)	V以上	半田付け 性料定	リード線 検着強度 (N)	判定49 N以上	耐湿負荷 試験性の 雑級抵抗 不良発生 卑(%)	判定	総合判定
$\mu$	65, 38	0	0. 26		5700		333	0	0	49. 8	Q	6.1	×	×
2	64.29	0_	0. 22	<u> </u>	5500	0	361	0	0	54.3	0	0.0	0	0
3	68. 05	<u>Q</u> _	0. 25	0	9300	0	366	0	0	5 <del>6</del> . 2	0	0.0	0	0
4	69. 24	<u> </u>	0. 34	×	7900	0	394	0	×	46. 6	X	6.1	×	×
5	59. 54	×	0. 22	0	6800	0	264	×	0	59. 2	0	0.8	×	×
6	69. 97	Q	0.31	×	8100	0	403	Q	0	36. O	×	1.1	×	×
7	62. 89	<u></u>	0. 20	<u>Q</u>	4300	0	384	0	0	53. 6	Q	0.0	0	0
8	60. 59	<u>Q</u>	0. 23	· Q	4100	0	313	0	0	60. 1	0	0.3	×	×
9	64. 51	<u> </u>	0. 24	0	8100	0	374	0	0	€6.5	0	0.0	0	0
10	65. 74	<u> </u>	0. 22		9900	0	368	0	0	53. 4	0	0.0	0	0
11	65. 98	0	0. 26		7200		351	0	0	55. 8		0.0	0	0
12	64, 58	Q	0. 21	<u> </u>	4400	_ 0	371	O	0	61.4		0.0	0	0
13	68. 54	0	0. 26	0	_ 5600		393	0	×	52.6	0	3. 1	×	×
14	64. 72	0	0. 23	o	9600	0_	336	0	0	58. 1	0	0.0	О	0
15	63.68	0	0. 22	Q	4500	Q	352	0	0	60.4	0	0.0	0	0
16	65. 44	<u> </u>	0. 33	×	5100	0	408	0	×	42. 2	×	3.6	×	×
17	64. 14	0	0. 21	0	8200	0	397	0	0	56.4	0	0.0	0	0
18	64, 18	0	0. 23	0_	5200	0	373	0	0	56.5	0	0.0	0	0
19	72. 26	0	0. 26	Q	8500	0	425	0	×	41.4	×	0.3	×	×
20	69.41	0	0. 21	0	4600	0	398	0	0	52. 2	0	0. Q	0	0
21	72.14	0	0. 24	0	6800	0	376	0	0	59.5	0	0.0	O	ō

[0034]

【表 5】

番号	(nF)	判定60 n F以上		判定0.30 以下	絶縁抵抗 (MQ)	判定1000 ΜΩ以上	破壞電圧(V)	判定300 V以上	半田付け <b>性</b> 判定	リード線 接着強度 (N)	判定49 N以上	耐湿負荷 試験後の 絶縁抵抗 不良発生 率 (%)	判定	総合判定
22	65.11	0	0. 19	0	8300	0	342	0	0	60.4	0	0.0	О	
23	62. 87	Q	0. 20	0	8800	0	357	0	0	53. 9	0	0.0	O	
24	64.74	0	0. 22	O	3900	0	329	0	0	56. 9	0	0.0	0	0
25	68. 25	0	0. 24	0	8300	0	370	0	×	52. 6	Ō	0.0	Ö	×
26	63.47	0	0. 22	0	7300	0	341	0	0	57. 0	0	0.0	Ŏ	0
27	64, 25	0	0. 20	0	5800	0	359	0	Ô	62. 3	0	0.0	0	Ö
28	53.31	X	0. 29	0	2700	0	304	0	×	47. 3	×	0.0	Ó	X
29	51.64	×	0. 36	X	2200	0	197	×	×	43. 1	×	0.0	0	×

【0035】さらに、表6に、ガラスフリットの添加量(wt%)を変化させた導電性組成物を、上記と同様に 粒界絶縁型半導体磁器コンデンサの厚膜電極として加工 した。ここで、導電性組成物の導電粉末は銀粉45wt %であり、有機ビヒクルは上記の組成で残りの量であ る。得られた結果を表7に示す。なお、それぞれの判定 は上記と同様である。

[0036]

【表6】

				ガラスフ	リット(	w t %)						
試料番号	半導体磁器 試料番号	導電粉末 Ag:Pd	ガラスフリッ ト英加量 (w t %)	P b 3 O 4	S i O2	B 1 2 0 3	B2O3	Z n O	A 1 203	Z r O2	ВаО	L i 20
30	Α	100:0	0, 1	25	25	40	10	0	0	0	0	0
31	Α	100:0	0. 2	25	25	40	10	0	0	0	0	0
32	A	100:0	1. 0	25	25	40	10	0	0	Ö	0	0
33	Α	100:0	1. 2	25	25	40	10	0	0	0	0	0
34	Α	100:0	1.5_	25	25	40	10	0	0	0	0	0
35	Α	90:10	0. 1	25	25	40	10	0	0	0	0	0
36	A	90:10	0. 5	25	25	40	10	0	0	0	0	0
37	Α	90:10	1, 0	25	25	40	10	0	0	0	0	0
38	Α	90:10	1. 2	25	25	40	10	0	0	0	0	0
39	A	70:30	0, 1	25	25	40	10	0	0	0	0	0
40	Α	70:30	0. 5	25	_ 25 _	40	10	0	0	0	0	0
41	Α	70:30	1. 0	25	25	40	10	0	0	0	O	0
42	Α	70:30	1. 2	25	25	40	10	0	0	0	0	0

[0037]

試料番号	静電容量 (n F)	判定60 n F以上	药電体損失 (tan ð)	判定0.30 以下	絶縁抵抗 (MΩ)	判定1000 MΩ以上	破壊電圧(V)		半田付け 性判定	リード線 接着強度 (N)			判定	総合判定
30	66. 42	0	0.31	×	5300	0	403	0	0	47. 6	×	0.3	×	×
31	87. 14	<u>Q</u>	0. 27	0	4900	0	377	o	0	50.6	0	0, 0	0	
32	62. 24	0	0, 22	0	6700	0	325	0	0	€3. 3	0	0.0	0	0
33	60, 37	0	0. 21	0	4900	0	297	×	0	54.1	0	0, 0	ТО	×
34	58, 93	×	0.14	Q	8300	0	281	×	×	43.7	×	0.0	0	×
35	67. 54	0	0. 29	0	4400	0	372	Ô	0	48. 2	×	0.3	×	×
36	64. 18	0	0. 24		7800	0	351	0	0	52. 6	0	0.0	0	0
37	65.03	0	0. 22	0	6300		327	0	0	55. 3	0	0, 0	0	0
38	60. 9	0	0.18	0	9100	Q	297	×	0	52.4	0	0.0	0	×
39	68. <b>83</b>	0	0. 28	0	6200	0	348	0	Ó	46. 5	×	0. 6	×	×
40	64. 77	0	0. 24	0	B900	0	324	0	0	53.7	.0	0.0	0	0
41	62. 54	0	0. 22	0	B100	0	319	Ö	Ô	53.4	Ö	0.0	Ö	Ö
42	59.7	×	0.18	0	9700	0	274	×	×	52. 1	0	0.0	Ô	×

【0038】なお、静電容量、誘電体損失は、0.1

V、1kHz条件で測定し、絶縁抵抗は100V印加で測定を行った。また、半田付け性は、試料を半田槽に浸漬して半田の付着状態を目視により判断したもので、半田が電極面積の90%以上付着したものを〇、それ以下を×として示した。リード線接着強度は電極面上に直径8mmの大きさで円状に半田を付着し、この中央にリード線を電極面に対し垂直に半田付けしてリード線を引っ張り、その強度を測定した。また、湿中負荷試験は、作製した粒界絶縁型半導体磁器コンデンサを湿度 $90\sim95Rh\%$ 、温度70%の試験槽中に100V(DC)の電圧をかけながら1000時間放置後の絶縁抵抗を測り、EIAJ規格に準じない試料の割合を算出した。組成を変えたガラスフリットはそれぞれ軟化状態の目安となる軟化点を示差熱分析により求めた。

【0039】(実施例2)実施例1における半導体磁器 試料番号Aについて、実施例1と同様に $SrTiO_3$ 系 半導体磁器を作製した。これに銀とパラジウムの金属配分比を変えたペーストを直径8mmのパターンでスクリーン印刷して粒界絶縁型半導体磁器コンデンサを作製した。導電性組成物は有機ビヒクル50wt%と、 $Pb_3O_4$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ からなるガラスフリットを0.5wt%と、銀とパラジウム粉からなる金属粉49.5wt%と、銀とパラジウム粉からなる金属粉49.5wt%とからなり、3本ロールを用いて分散処理して作製した。ここで、銀とパラジウムからなる金属100wt%のうち、パラジウムを0~50wt%と変化させて試料の作製を行った。表8にその組成を示す。

[0040]

【表 8 】

			ガラスフ	リット(	w t %)						
試料番号	半導体磁器 試料番号	導電粉末 Ag:Pd	РЬ3О4	S i O2	B i 203	B2O3	ZnO	A I 203	Z r O2	BaO	L i 20
43	Α	90:10	0	55	45	0	0	0	0	0	0
44	Α	90:10	0	0	50	50	0	0	0	0	0
45	Α	90:10	20	40	30	10	0	0	0	0	0
48	Α	70:30	0	55	45	0	0	0	0	0	0
47	Α	70:30	0	0	50	50	ō	0	0	0	0
48	Α	70:30	20	40	30	10	0	0	0	0	0
49	Α	50:50	0	55	45	0	0	0	0	ō	0
50	A	50:50	0	0	50	50	0	0	0	0	0
51	Α	50:50	20	40	30	10	0	0	0	Ō	0

【0041】次に、825℃で1時間厚膜電極を焼き付け処理した後、作製した粒界絶縁型半導体磁器コンデンサの静電容量(Cap)、誘電体損失(tanδ)、絶縁抵抗値(IR)、破壊電圧(BDV)、半田付け性、リード線接着強度、および湿中負荷試験後の絶縁抵抗不

良発生率(%)を測定した。その結果を表9に示す。なお、測定条件は実施例1と同様である。

[0042]

【表 9 】

試料署号	静電容量 (n F)	判定60 n F以上	透電体損失 (tan ð)	判定0.30 以下		判定1000 ΜΩ以上		判定300 V以上	半田付け 性判定	リード線 接着強度 (N)	料定48 N以上	耐湿負荷 試験後の 能縁抵抗 不良発生 率(%)	判定	総合判定
43	66. 43	0	0. 27	0	8500	0	385	0	×	34.9	×	0.6	×	×
44	59. 68	×	0. 19		6800	Q	397	0	0	52. 3	0	0,0	0	0
45	63. 18	Q.	0. 24	0	8900	0	356	Ö	0	56. 2	0	0.0	0	0
46	64. 28	0	0. 29	0	10600	0	400	0	×	40.2	×	0.3	×	×
47	60.31	0	0. 20	0	9200	0	394	0	0	55.1	0	0.0	0	0
48	62. 92	0	0. 23	0	11900	0	340	0	Ö	54.3	0	0.0	O	Ô
49	60.81	0	0. 28	0	10400	0	364	Ô	×	21.4	×	1.8	×	×
50	57, 26	×	0. 23	0	11800	0	_ 341	0	×	36.3	×	0.0	0	×
51	59, 85	×	0. 23	0	10200	O O	307	0	×	32.8	×	0.3	×	×

# [0043]

【発明の効果】本発明の導電性組成物を用いれば、半導体磁器の特性を劣化させることなく、半導体磁器との接合強度を向上させることが可能である。また、本発明の 粒界絶縁型半導体磁器コンデンサを用いれば、静電容 量、誘電体損失、絶縁抵抗、破壊電圧、リード線の接着 強度が良好で信頼性の高い粒界絶縁型半導体磁器コンデ ンサを提供することが可能である。従って、粒界絶縁型 半導体磁器コンデンサとして、更なる品質の安定を図る ことが可能である。